

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-33984

(P2001-33984A)

(43) 公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/40	5 1 1	G 0 3 F 7/40	5 1 1 2 H 0 2 5
7/038	6 0 1	7/038	6 0 1 2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 2 Z 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-201611

(22) 出願日 平成11年7月15日(1999.7.15)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 保田 直紀

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72) 発明者 豊島 利之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(74) 代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄 (外2名)

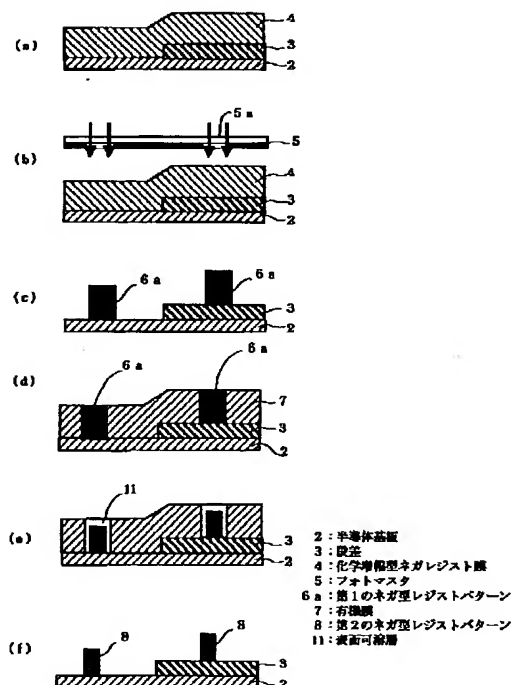
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法およびこれを用いた半導体装置の製造方法、並びに半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 露光波長限界を超えるパターン形成を可能とするパターン形成方法を得る。

【解決手段】 第1のネガ型レジストパターン6aに、塩基性の有機膜を設け、熱処理して、第1のネガ型レジストパターン6aの表面部へ塩基性成分を拡散し、剥離液により有機膜と第1のネガ型レジストパターン6aの表面部を溶解除去して第2のネガ型レジストパターン8を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ネガ型レジスト膜を露光し現像して第1のネガ型レジストパターンを形成する第1の工程、この第1のネガ型レジストパターンの表面に有機膜を設ける第2の工程、並びに上記第1のネガ型レジストパターンの一部と上記有機膜を除去して第2のネガ型レジストパターンを形成する第3の工程を施すパターン形成方法。

【請求項2】 有機膜が、塩基性有機膜であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項3】 第1の工程と第2の工程の間または第2の工程と第3の工程の間で熱処理する工程を施すことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のパターン形成方法。

【請求項4】 第1の工程と第2の工程の間、または第2の工程と第3の工程の間で、光照射する工程を施すことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項5】 選択的に光照射することを特徴とする請求項4に記載のパターン形成方法。

【請求項6】 塩基性有機膜が塩基性樹脂であることを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

【請求項7】 塩基性樹脂がポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルイミド、ポリビニルアミンまたはポリアクリルアミンであることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

【請求項8】 塩基性有機膜が、塩基成分を含有する樹脂であることを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

【請求項9】 樹脂がポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルイミド、ポリエチレングリコール、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールであり、塩基成分が、アミノ化合物、イミノ化合物、水酸化物、ピリジン塩基またはそれらの化合物塩であることを特徴とする請求項8に記載のパターン形成方法。

【請求項10】 塩基性有機膜に酸性成分または界面活性剤を添加することを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

【請求項11】 酸性成分が、アルキルカルボン酸、アルキルスルホン酸またはサリチル酸であることを特徴とする請求項10に記載のパターン形成方法。

【請求項12】 第1のネガ型レジストパターンの表面部と有機膜を剥離液により溶解除去して第2のネガ型レジストパターンを形成することを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項13】 ネガ型レジストが、化学増幅型ネガレジストであることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項14】 化学増幅型ネガ型レジストが、残存するフェノール性水酸基による酸性膜であることを特徴とする請求項13に記載のパターン形成方法。

【請求項15】 剥離液が塩基性剥離液であることを特徴とする請求項12ないし請求項14のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項16】 塩基性剥離液が、アミノ化合物、イミノ化合物、水酸化物、ピリジン塩基もしくはこれらの化合物塩である塩基性化合物を水溶液、有機溶剤、または有機溶剤と水との混合溶剤に添加したものであることを特徴とする請求項15に記載のパターン形成方法。

【請求項17】 塩基性剥離液が、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド含有塩基性水溶液またはこの塩基性水溶液にアルコールを添加したものであることを特徴とする請求項15または請求項16に記載のパターン形成方法。

【請求項18】 剥離液が、有機溶剤または水と有機溶剤との混合溶剤を用いることを特徴とする請求項12ないし請求項14のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項19】 水と有機溶剤との混合割合を調整して溶解除去量を制御することを特徴とする請求項16または請求項18に記載のパターン形成方法。

【請求項20】 半導体基板上に、ネガ型レジスト膜を形成した後に、請求項1ないし請求項19のいずれかに記載のパターン形成方法によりレジストパターンを形成する半導体装置の製造方法。

【請求項21】 請求項20に記載の半導体装置の製造方法により製造した半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細なパターンの形成方法とこれを用いた半導体装置の製造方法と半導体装置に関するものである。さらに詳しくは、LSI半導体素子、液晶表示パネル、プリント基板などの微細加工におけるネガ型レジストパターンの形成方法に関するもので、高精度で微細なネガ型レジストパターンの形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】図10(a)～(c)は、従来のフォトリソグラフィーによるレジストパターンの形成方法を工程順に示す説明図であり、図において、2は半導体基板、3は配線等による段差、4は化学増幅型のネガ型レジスト膜、5はフォトマスクで5aはその開口部、6b、6cはレジストパターンである。

【0003】まず、段差3が形成された半導体基板2の上に、エキシマ用化学増幅型ネガレジスト4を2000～20000Åの膜厚で塗布する〔図10(a)〕。なお、上記ネガレジスト4を塗布する前に、段差3が形成された半導体基板2表面をヘキサメチレンジシラザン等により処理し、レジスト4との密着性を強化してもよ

い。また、レジスト4上に上層材を塗布してもよい。また、塗布後に熱処理を行ってもよい。

【0004】次に、 $0.15\mu\text{m}$ の線幅のパターン（開口部5aに相当）が得られるように調整したフォトマスク5（5:1縮小投影露光の場合は、 $0.75\mu\text{m}$ の線幅）を用いて、エキシマ用化学増幅型ネガレジスト4に向けて露光光としてKrFを選択的に照射する（図10（b））。なお、露光は半導体基板2上の段差3の下部に焦点を合わせて行う。次に、現像処理をおこない、半導体基板2上では、 $0.15\mu\text{m}$ のレジストパターン6b、段差3上では $0.20\mu\text{m}$ のレジストパターン6cが得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のパターン形成方法では、半導体基板2上では、 $0.15\mu\text{m}$ のレジストパターン6bが、段差3上では $0.20\mu\text{m}$ のレジストパターン6cが得られ、刊行物（半導体集積回路用レジスト材料ハンドブック、1996年 リアライズ社刊 第278頁）に示すように、レジストパターンのデフォーカス依存性により、パターンの線幅に変動が生じる。

【0006】つまり、上記従来のレジストパターンの形成方法に示すように、ステッパーにより最適焦点で露光してネガ型レジストパターンを形成した場合は、ステッパーの光源波長より大きい線幅のレジストパターンおよび光源波長以下の微細な線幅のレジストパターンとも、フォトマスクのパターンにほぼ忠実にレジストパターンを形成することができる。しかし、ステッパーにより焦点がずれた状態で露光してネガ型レジストパターンを形成した場合は、ステッパーの光源波長より大きい線幅のレジストパターンは問題なくフォトマスクのパターンにほぼ忠実な寸法を得ることができるが、光源波長以下の微細な線幅のレジストパターンでは、寸法変動が大きくなり所望の寸法が得られないという問題があった。つまり、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その露光波長の限界を超える微細なレジストパターンを安定して形成することは困難であった。

【0007】本発明は、かかる課題を解決するためになされたものであり、露光波長限界を超えるパターン形成を可能とするパターン形成方法を得ることを目的とするものである。また、上記パターン形成方法を用いることにより、微細なパターンを有する半導体装置の製造方法と半導体装置を得ることを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1のパターン形成方法は、ネガ型レジスト膜を露光し現像して第1のネガ型レジストパターンを形成する第1の工程、この第1のネガ型レジストパターンの表面に有機膜を設ける第2の工程、並びに上記第1のネガ型レジストパターンの一部と上記有機膜を除去して第2のネガ型レジスト

パターンを形成する第3の工程を施す方法である。

【0009】本発明に係る第2のパターン形成方法は、上記第1のパターン形成方法において、有機膜が、塩基性有機膜の方法である。

【0010】本発明に係る第3のパターン形成方法は、上記第1または第2のパターン形成方法において、第1の工程と第2の工程の間または第2の工程と第3の工程の間で熱処理する工程を施す方法である。

【0011】本発明に係る第4のパターン形成方法は、上記第1ないし第3のいずれかのパターン形成方法において、第1の工程と第2の工程の間、または第2の工程と第3の工程の間で、光照射する工程を施す方法である。

【0012】本発明に係る第5のパターン形成方法は、上記第4のパターン形成方法において、選択的に光照射する方法である。

【0013】本発明に係る第6のパターン形成方法は、上記第2のパターン形成方法において、塩基性有機膜が塩基性樹脂の方法である。

【0014】本発明に係る第7のパターン形成方法は、上記第6のパターン形成方法において、塩基性樹脂がポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルイミド、ポリビニルアミンまたはポリアクリルアミンの方法である。

【0015】本発明に係る第8のパターン形成方法は、上記第2のパターン形成方法において、塩基性有機膜が、塩基成分を含有する樹脂の方法である。

【0016】本発明に係る第9のパターン形成方法は、上記第8のパターン形成方法において、樹脂がポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルイミド、ポリエチレングリコール、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールであり、塩基成分が、アミノ化合物、イミノ化合物、水酸化物、ヒリジン塩基またはそれらの化合物塩の方法である。

【0017】本発明に係る第10のパターン形成方法は、上記第2のパターン形成方法において、塩基性有機膜に酸性成分または界面活性剤を添加する方法である。

【0018】本発明に係る第11のパターン形成方法は、上記第10のパターン形成方法において、酸性成分が、アルキルカルボン酸、アルキルスルホン酸またはサリチル酸の方法である。

【0019】本発明に係る第12のパターン形成方法は、上記第1ないし第6のいずれかのパターン形成方法において、第1のネガ型レジストパターンの表面部と有機膜を剥離液により溶解除去して第2のネガ型レジストパターンを形成する方法である。

【0020】本発明に係る第13のパターン形成方法は、上記第1ないし第6のいずれかのパターン形成方法

において、ネガ型レジストが、化学増幅型ネガレジストの方法である。

【0021】本発明に係る第14のパターン形成方法は、上記第13のパターン形成方法において、化学増幅型ネガ型レジストが、残存するフェノール性水酸基による酸性膜の方法である。

【0022】本発明に係る第15のパターン形成方法は、上記第12ないし第14のいずれかのパターン形成方法において、剥離液が塩基性剥離液の方法である。

【0023】本発明に係る第16のパターン形成方法は、上記第15のパターン形成方法において、塩基性剥離液が、アミノ化合物、イミノ化合物、水酸化物、ピリジン塩基もしくはこれらの化合物塩である塩基性化合物を水溶液、有機溶剤、または有機溶剤と水との混合溶剤に添加したものの方法である。

【0024】本発明に係る第17のパターン形成方法は、上記第15または第16のパターン形成方法において、塩基性剥離液が、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド含有塩基性水溶液またはこの塩基性水溶液にアルコールを添加したものの方法である。

【0025】本発明に係る第18のパターン形成方法は、上記第12ないし第14のいずれかのパターン形成方法において、剥離液が、有機溶剤または水と有機溶剤との混合溶剤を用いる方法である。

【0026】本発明に係る第19のパターン形成方法は、上記第16または18のパターン形成方法において、水と有機溶剤との混合割合を調整して溶解除去量を制御する方法である。

【0027】本発明に係る第1の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に、ネガ型レジスト膜を形成した後、上記第1ないし19のいずれかのパターン形成方法によりレジストパターンを形成する方法である。

【0028】本発明に係る第1の半導体装置は、上記第1の半導体装置の製造方法により製造したものである。

【0029】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 本発明の第1の実施の形態のパターン形成方法は、半導体基板上に、ネガ型レジスト（第1のネガ型レジストパターン）をパターン形成した（第1の工程）後に、形成したレジストパターン上に例えば塩基性の有機膜を形成し（第2の工程）、上記有機膜の塩基成分をレジスト中に拡散させ、レジストパターンの表面層を可溶化させ、上記有機膜と上記可溶化させたレジストパターンの表面層を例えば剥離液により除去する（第3の工程）方法で、露光波長以下のサイズを有するパターン（第2のネガ型レジストパターン）の形成を実現することができる。また、上記第2と第3の工程の間、即ち第1のネガ型レジストパターン上に塩基性の有機膜を形成した後、熱処理により、上記有機膜の塩基成分を効率的に第1のネガ型レジストパターンへ拡散することができる。

【0030】また、上記塩基性有機膜材料として、例えばポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルイミドもしくはポリビニルアミンまたはその塩等のそれ自体が塩基性の塩基性樹脂を用いることができる。これらの樹脂は上記に限定されるものではなく、塩基性を有するポリマーまたはオリゴマーで基板上に均一に塗布できるものであれば何でも良く、特に、水溶性樹脂が塗布時に第1のネガ型レジストパターンが変質することが防止されるため好ましい。

10 【0031】また、上記塩基性有機膜として、樹脂に塩基成分を添加した有機膜材料を用いることができる。上記樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルイミド、ポリエチレングリコール、ポリエーテルポリオールもしくはポリエステルポリオールまたはその塩等を用いることができ、これに限定されるものではなく、レジストパターンを溶解させない溶剤に溶解するポリマーまたはオリゴマーで基板上に均一に塗布できるものであれば、特に限定されない。特に、水溶性樹脂が好ましい。

20 【0032】また、上記塩基成分としては、アミノ化合物、イミノ化合物、水酸化物もしくはピリジン塩基またはそれらの化合物塩を用いることができ、例えば、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド、エタノールアミン、トリエチルアミン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、デシルアミン、セシルアミン、ヒドラジン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン、フェニレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ヘキサメチルトetraミン、ピペリジンまたはピペラジンなどが挙げられ、特にテトラメチルアンモニウムハイドロキシド、エタノールアミンまたはアンモニア等の有機アミンが好ましいが、上記に限定されるものではなく、レジストパターンを溶解させない溶剤に溶解するものであれば、特に限定されない。

30 【0033】また、上記有機膜材料を用いて有機膜を形成する場合の上記溶剤としては、水が好ましいが、レジストパターンを溶解させない有機溶剤または有機溶剤と水との混合溶剤が用いられる。

40 【0034】また、上記塩基性有機膜中に酸性成分を添加することにより、塩基性有機膜からレジストへの塩基の拡散長を抑制する効果がある。上記酸性成分としては、アルキルカルボン酸、アルキルスルホン酸またはサリチル酸等を用いることができる。

50 【0035】また、上記有機膜中に、成膜性向上させる目的で界面活性剤を添加剤として含むことができる。界面活性剤は、少量の添加で基板上に均一に成膜させるこ

とができれば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤またはフッ素系界面活性剤が良く、例えば、エチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール誘導体、レシチン誘導体、プロピレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンヒマシ油もしくは硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンステロールもしくは水素添加ステロール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン、ラノリンアルコールもしくはミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミンもしくは脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸もしくはリン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩とポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホン酸塩、第4級アンモニウム塩、オクチルピロリドン、アルキルピロリドン、アルキルピリジニウム塩、酢酸ベタイン型両性界面活性剤、イミダゾリン型両性界面活性剤、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック重合型非イオン系界面活性剤、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、パーフルオロアルキル第4アンモニウムヨウ化物、フッ素化アルキルエステルまたはパーフルオロアルキルポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。特に、水溶性界面活性剤が好ましい。

【0036】また、上記ネガ型レジストとしては、剥離液による表面処理により再溶解可能なものを用いるが、例えば、化学増幅型ネガレジストを用いる。化学増幅型ネガレジストとしては、特に、酸触媒化学増幅型ネガレジストが好ましい。酸触媒化学増幅型ネガレジストとしては、例えばノボラック樹脂、メラミン（架橋剤）および酸発生剤から構成されるもので、架橋した部分はフェノール性水酸基が残存している酸性膜である。

【0037】また、上記酸触媒化学増幅型ネガレジストを用いた場合、上記剥離液として、塩基性剥離液を用いることが好ましい。塩基性剥離液としては、例えば、アミノ化合物、イミノ化合物、水酸化物、ピリジン塩基もしくはそれらの化合物塩などの塩基性化合物を溶剤に溶解したものが用いられ、溶剤としては、水溶液、有機溶剤または有機溶剤と水との混合溶剤が挙げられる。また、塩基性化合物濃度を調整することにより、レジスト

の溶解量を制御することができる。上記塩基性化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、エタノールアミン、トリエチルアミン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、デシルアミン、セシルアミン、ヒドラジン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン、フェニレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ヘキサメチルテトラミン、ピペリジンまたはピペラジンなどが挙げられるが、上記に限定されるものではなく、溶剤に溶解するものであれば何でも良い。具体例として、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド含有塩基性水溶液、またはこの塩基性水溶液にアルコールなどの極性有機溶剤を添加したものが挙げられる。

【0038】また、上記剥離液として、有機溶剤または水と有機溶剤との混合溶剤を用いることができる。有機溶剤としては、アルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系、ハロゲン化炭化水素系、ベンゼン系、アルコキシベンゼン系、環状ケトン系などで、例えばトルエン、キシレン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、フェノール、ベンゼン、ピリジン、シクロヘキサン、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、酢酸 $n$ -ブチル、酢酸 $n$ -プロピル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、 $N$ -メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、 $N$ 、 $N'$ -ジメチルホルムアミド、エタノール、メタノール、イソプロパノール、ブチルアルコール、エチレングリコール、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、 $n$ -ブチルエーテル、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、フェネトール、ベタローロール、 $\gamma$ -ブチロラクトンまたはクロロホルムなどが挙げられ、それらの溶剤の単独またはレジスト膜に用いる材料の溶解性に合わせて、レジストパターンを完全溶解しない範囲で混合すれば良い。特に、レジストパターンを溶解させる良溶剤である極性有機溶剤と貧溶剤である水との混合液を剥離液とするのが好ましい。

【0039】以下、本実施の形態を図を用いて説明する。図1(a)～(f)は、本発明の第1の実施の形態のレジストパターンの形成方法を工程順に示す説明図であり、2は半導体基板、3は配線等による段差、4は例えば化学増幅型のネガレジスト膜、5はフォトマスクで5aはその開口部、6aは第1のネガ型レジストパターン、7は有機膜で、加熱により塩基を発生する。8は第2のネガ型レジストパターン、11は表面可溶層である。

【0040】まず、段差3が形成された半導体基板2の上に、エキシマ用化学増幅型ネガレジスト膜4を2000～20000Åの膜厚で設ける（図1(a)）。尚、

上記ネガレジストを塗布する前に上記半導体基板2表面をヘキサメチレンジシラザン等により処理し、レジスト膜4との密着性を強化してもよい。また、レジスト膜4上に上層材を塗布してもよい。また、塗布後に熱処理を行ってもよい。さらには、反射防止膜を形成してもよい。

【0041】次に、0.25 $\mu$ mの線幅のパターン（開口部5aの幅に相当）が得られるように調整したフォトマスク5（5:1縮小投影露光の場合は、1.25 $\mu$ mの線幅）を用いて、半導体基板2の段差3の下部に焦点を合わせて、エキシマ用化学増幅型ネガレジスト膜4に向けて選択的に露光（KrF光）を照射した。

【0042】次に、PEB（露光後ベーク）を行った後、現像処理を行うと、本実施の形態では、露光の波長よりパターンの寸法が大きいため、段差3上部でも下部でも、0.25 $\mu$ mの第1のネガ型レジストパターン6aが得られた（図1(c)）。

【0043】次に、第1のネガ型レジストパターン6a上に、上記ネガ型レジストパターン6a中に塩基を拡散させるための有機膜7として、例えばポリアクリルイミドを塗布する。その後、ホットプレート（図示せず）の上に載せて、有機膜7に対して、120℃、60秒の熱処理を行うのが好ましい。これは、有機膜7を加熱して塩基を第1のネガ型レジストパターン6aへの拡散を促進させることにより、第1のネガ型レジストパターン6aを部分的に剥離液に可溶化させるため、このようにして、第1のネガ型レジストパターン6aの表面に表面可溶層11を形成する。

【0044】次に、モノエタノールアミンを5wt%、エタノールを20wt%を添加した水溶液を塩基性剥離液として浸漬処理を行うと、第1のネガ型レジストパターン6aの表面可溶層11と有機膜7が溶解し、線幅が、0.10 $\mu$ mシュリンクし、0.15 $\mu$ mの第2のネガ型レジストパターン8が得られた。

【0045】なお、上記熱処理温度を高くすること、また熱処理時間を長くすることで、表面可溶層11の厚みは大きくなり、線幅のシュリンク量は大きくなる。また、上記第1と第2の工程の間、即ち上記有機膜を設ける前に、熱処理を第1のネガ型レジストパターンに施すと、第1のネガ型レジストパターンの架橋が追加され、表面可溶層11の厚みは小さくなり、線幅のシュリンク量は小さくなる。

【0046】本実施の形態において、塩基性の有機膜を上層膜として用いるが、上層膜は樹脂単独あるいはその他の成分と混合したものが適用できる。

【0047】上記第1と第2の工程の間、または上記第2と第3の工程の間に、光照射を行い、上記剥離により溶解除去可能なレジストパターンの表面層の厚みを制御することができるが、詳細は下記実施の形態3に示す。

【0048】なお、有機膜7を熱処理して、第1のネガ

型レジストパターン6aの表面可溶層11を塩基性水溶液の剥離液に可溶化させるメカニズムは次のように説明される。エキシマ用化学増幅型ネガレジストでは、ノボラック樹脂、メラミン（架橋剤）と酸発生剤から構成されるものが広く使用されており、アルカリ可溶性になっている。これに光照射すると、酸が発生し、ノボラック樹脂とメラミンとの間で架橋反応が起こって分子量が増加し、所定濃度のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド含有のアルカリ現像液に難溶化する。すなわち、このレジストの特徴は、照射部と未照射部との塩基性剥離液に対する溶解度差が大きいことである。しかし、光照射で架橋させた部分の分子構造には、フェノール性水酸基が残存するため、塩基の濃度や種類によっては可溶化する。したがって、第1のネガ型レジストパターン6aに熱処理によって発生した塩基を作用させると、レジスト表面層は高い濃度の塩基が供給されることになり、アルカリ可溶となり、塩基性剥離液で処理することにより、レジスト中に塩基が拡散した部分のみが溶解し、レジストパターン幅（レジストの残し部分）を細くすることができ、これにより、露光波長以下の微細パターンを安定して形成することができる。

【0049】なお、上記説明では、半導体基板2の上にレジストパターンを形成する場合を挙げた。しかし、半導体装置の製造におけるレジストパターンの形成は、半導体基板の上だけではなく、シリコン酸化膜などの絶縁膜の上またはポリシリコン膜、金属膜などの各種の膜の上に形成される。本実施の形態は、これら全ての下地膜の上にレジスト膜を形成する際に適用できるものとする。この明細書で、「半導体基板の上に」という場合は、これら全ての場合を含むものとする。

【0050】実施の形態2. 図2(a)～(d)は、本発明の第2の実施の形態のパターン形成方法で、具体的には間隔の狭いホールパターンの形成方法を上面から示して工程順に示す説明図であり、17は第1のネガ型レジストパターン、18は第2のネガ型レジストパターンである。

【0051】図3は、従来の方法により形成したホールパターンを示す平面図で、19はホールパターン、20はディンプルである。即ち、従来技術により、KrF用酸触媒化学増幅型ネガレジストを用いてパターンを得ると、ホール間隔の狭いパターン、例えば、図3に示すように、ホールサイズが0.30 $\mu$ m、ホール間隔が0.18 $\mu$ m（露光波長より小）のアレイパターンの形成で、ハーフトーンマスクを用いた場合、サブピークによりディンプル（くぼみ）20が発生し、エッチング後に不要な穴が空いてしまう。

【0052】しかし、本実施の形態においては、下記のように、サブピークの影響が少なく、ディンプルが発生しない。以下、本実施の形態を図2を用いて説明する。まず、半導体基板上に、通常の写真リソグラフィによ

## 11

り、KrFレーザ用化学増幅型ネガレジストによるホールサイズが $0.24\mu\text{m}$ 、ホール間隔が $0.24\mu\text{m}$ の第1のネガ型レジストパターンであるホールパターン17を形成する(図2(a))。このように、光源波長(この場合、 $0.24\mu\text{m}$ )以上のホール間隔の場合は、フォーカスマージンに余裕があり、サブピークの影響が少なく、図3に示したようなディンプルは発生しない。

【0053】次に、第1のネガ型レジストパターン17を含む半導体基板上に塩基成分を含む有機膜7を形成する(図2(b))。次に、実施の形態1と同様に、熱処理を行い、これにより、第1のネガ型レジストパターン17の表面可溶層11を形成する(図2(c))。なお、この後、第1のネガ型レジストパターンの露光処理を行って、架橋密度を制御し、次ステップの剥離処理で除去する表面可溶層11の厚みを制御しても良いが詳細は下記実施の形態3に示す。

【0054】実施の形態1と同様に、第1のネガ型レジストパターンの表面可溶層11と有機膜7を剥離液で除去する。具体的には、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイドの3.0wt%水溶液を剥離液として剥離する。結果として、有機膜の露光された部分のレジストホールパターンの寸法が $0.06\mu\text{m}$ 後退し、ディンプルのないホールサイズが $0.30\mu\text{m}$ の第2のネガ型レジストパターンであるホールパターン18が得られた(図2(d))。すなわち、従来技術では得られなかったホール間隔の狭い第2のネガ型レジストパターン18を形成することができる。

【0055】本実施の形態は実施の形態1のプロセスをレジストホールパターンに応用したものであり、生成するレジストパターンが異なるが、プロセスとその効果は同様であるから、重複説明は省略する。また、この効果は、ハーフトーンマスクやノーマルマスクを用いて形成したレジストホールパターンに対しても適用可能である。

【0056】実施の形態3、本発明の第3の実施の形態のパターン形成方法は、上記第1または第2の実施の形態において、上記第2と第3の工程の間、即ち第1のネガ型レジストパターン上に有機膜を形成した後、熱処理を行う前に光照射を行う方法で、上記剥離液によりレジストパターンの溶解除去可能な表面可溶層の厚みを制御することができる。

【0057】また、第1のネガ型レジストパターン形成時および上記光照射には、Hgランプのg線、i線、KrFエキシマ、ArFエキシマ、Deep-UV、EB(電子線)、またはX-rayを用いることができ、上記ネガレジストの感光波長を照射することが好ましい。

【0058】また、上記光照射をフォトマスクを用いて行うことにより、溶解除去可能な厚さを制御する部分を選択することができる。

## 12

【0059】以下、図面を参照して、本実施形態について説明する。図4(a)~(e)は、本発明の第3の実施の形態のパターン形成方法、具体的には微細レジストパターンの形成方法を工程順に示す説明図であり、81、82は各々第2のネガ型レジストパターンの光照射を経た部分とその他の部分、9は第1のネガ型レジストパターンの光照射された部分、10はフォトマスクで10aはその開口部である。

【0060】まず、半導体基板2上に、通常のフォトリソグラフィにより、KrFレーザ用酸触媒化学増幅型ネガレジストによる $0.25\mu\text{m}$ 幅L/Sの第1のネガ型レジストパターン6aを形成する(図4(a))。

【0061】次に、上記の $0.25\mu\text{m}$ 幅L/Sの第1のネガ型レジストパターン6aに、塩基成分を含む有機膜7を形成する。言い換えれば、塩基成分を含む樹脂による膜を形成する。具体的な例としては、ベース樹脂としてポリビニルピロリドン溶液に対して10wt%、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイドをベース樹脂に対して3wt%を含む水溶液をスピコートし、ホットプレート上で $60\sim 150^\circ\text{C}$ で約10秒~3分間の熱処理を行うことにより有機膜7を形成する(図4(b))。

【0062】上記第1のネガ型レジストパターン6aに対し、線幅を細くしたくない部分にのみ開口10aを有する、所望のパターンを含むフォトマスク10を用い、有機膜7に対してKrFエキシマにより $10\sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光照射を行う(図4(c))。第1のネガ型レジストパターン6aには、この露光処理によって、露光された部分9のみに選択的に架橋反応が進行し、より難溶化する。

【0063】次に、半導体基板2を、ホットプレートで $60\sim 150^\circ\text{C}$ で約10秒~3分間の熱処理を行う。これにより、有機膜7中の塩基成分を第1のネガ型レジストパターン6a(レジストの残し部分)中に拡散させ、且つその塩基触媒作用で第1のネガ型レジストパターン6a(レジストの残し部分)の表面層を剥離液に可溶化させ、表面可溶層11を形成する(図4(d))。

【0064】次に、有機膜7と第1のネガ型レジストパターン6aの表面可溶層11を剥離液で剥離、除去する。具体的には、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイドの2.5wt%水溶液で剥離する(図4(e))。その後、剥離後のパターン中の水分等を除去するため $100\sim 130^\circ\text{C}$ で約1~3分間の熱処理を行う。結果として、有機膜7の露光された部分と接触する第1のネガ型レジストパターン(レジストの残し部分)9の寸法が $0.01\mu\text{m}$ 後退したのに対し、それ以外の部分82では $0.1\mu\text{m}$ 後退し、当初KrFエキシマレーザのフォトリソグラフィーでは形成不可能であった $0.15\mu\text{m}$ L/ $0.35\mu\text{m}$ Sのレジスト配線パターン(第2のネガ型レジストパターン)を選択的に形成



することができた。

【0065】なお、有機膜材料および剥離液としては、実施の形態1と同様のを用いることができる。また、有機膜を熱処理して、第1のネガ型レジストパターン6aの表面可溶層7を剥離液に可溶化させるメカニズムは、実施の形態1で説明したところと同じであるから、重複した説明は省略する。

【0066】即ち、本実施の形態においては、第1のネガ型レジストパターンに形成した塩基性有機膜に光照射してレジストパターンの架橋反応を促進させ、剥離液への溶解性を低下させるが、上記光の照射量によるレジストパターンの溶解性制御や、上記熱処理時間等を調整して塩基の拡散長の制御により、レジストパターン寸法の縮小量を制御させることができ、光照射の際、フォトマスクを使用し、選択的に露光することにより、架橋コントロールによる溶解性制御を行い、レジストパターンを選択的に細くすることができる。

【0067】実施の形態4. 本発明の第4の実施の形態のパターン形成方法は、上記第3の実施の形態における光照射を、上記第1と第2の工程の間、即ち有機膜を設ける前に第1のネガ型レジストパターンに施す方法で、上記剥離液によりレジストパターンの溶解除去可能な表面可溶層の厚みを制御することができる。

【0068】図5(a)～(e)は、本発明の第4の実施の形態のパターン形成方法、具体的には微細レジストパターンの形成方法を工程順に示す説明図である。

【0069】まず、半導体基板2上に、通常のフォトリソグラフィにより、KrFレーザ用酸触媒化学増幅型ネガレジストによる0.25 $\mu$ m幅L/Sの第1のネガ型レジストパターン6aを形成する{図5(a)}。

【0070】次に、上記の0.25 $\mu$ m幅L/Sの第1のネガ型レジストパターン6aに、線幅を細くしたくない部分にのみ開口10aを有する、所望のパターンを含むフォトマスク10を用い、KrFエキシマにより10～3000mJ/cm<sup>2</sup>の光照射を行う{図5(b)}。

第1のネガ型レジストパターン6aには、この露光処理によって、露光された部分のみに選択的に架橋反応が進行し、より難溶化する。

【0071】次に、上記第1のネガ型レジストパターン6aに、塩基成分を含む有機膜7を形成する。言い換えれば、塩基成分を含む樹脂による膜を形成する。具体的な例としては、ベース樹脂としてポリビニルピロリドン溶液に対して10wt%、テトラメチルアンモニウムハイドロキシサイドをベース樹脂に対して3wt%を含む水溶液をスピンコートし、ホットプレート上で60～150℃で約10秒～3分間の熱処理を行うことにより有機膜7を形成する{図5(c)}。

【0072】以下、実施の形態3と同様にして第2のネガ型レジストパターンを形成する。結果として、第2のネガ型レジストパターンの光照射を経た部分81(レジ

ストの残し部分)の寸法が0.01 $\mu$ m後退したのに対し、それ以外の部分82では0.1 $\mu$ m後退し、当初KrFエキシマレーザのフォトリソグラフィーでは形成不可能であった0.15 $\mu$ mL/0.35 $\mu$ mSのレジスト配線パターン8を選択的に形成することができた。

【0073】本実施の形態と実施の形態3とは、光照射する段階が異なるが、プロセスとその効果は同様であるから、これ以上の重複説明は省略する。

【0074】即ち、本実施の形態では、第1のネガ型レジストパターンに有機膜を設ける前に光照射してレジストパターンの架橋反応を促進させ、剥離液への溶解性を低下させるが、光の照射量を調整することによりレジストパターンの溶解性を制御したり、熱処理時間等の調整によって塩基の拡散長を制御して、レジストパターン寸法の縮小量を変化させることができる。また、光照射の際、フォトマスクを使用し、選択的に露光することにより、レジストパターン(レジストの残し部分)を選択的に細くすることができる。

【0075】実施の形態5. 図6(a)～(e)は、本発明の第4の実施の形態のパターン形成方法、具体的には微細レジストパターンの形成方法を上面から示して工程順に示す説明図であり、10はフォトマスク、10aは開口部、10bは遮蔽部、12は第2のネガ型レジストパターン、12aはその細くなった部分である。

【0076】まず、実施の形態3と同様にして、第1のネガ型レジストパターン6aを形成し{図6(a)}、この上に有機膜7を設ける{図6(b)}。

【0077】次に、上記の0.25 $\mu$ m幅L/Sの第1のネガ型レジストパターン6aに対し、線幅を細くしたい部分を遮蔽できるパターン(帯状部分10b)を含むフォトマスク10を用い、有機膜に対してKrFエキシマにより10～3000mJ/cm<sup>2</sup>の光照射を行う{図6(c)}。本実施の形態では、帯状部分10bが光を遮蔽し、その上下の帯状部分10aは光を照射する。この露光処理によって、露光された部分のみに選択的に架橋反応が進行し、より難溶化する。

【0078】次に、実施の形態3と同様に熱処理を行い、これにより表面可溶層11を形成する。次に、実施の形態3と同様に、有機膜と表面可溶層11を剥離液で除去する。具体的には、N-メチルピロリドンの3.20wt%水溶液で剥離する。結果として、有機膜の露光された部分と接触するレジストパターン寸法が0.01 $\mu$ m後退し、部分的に線幅が細くなった部分12aを有する第2のネガ型レジストパターン12を形成することができた。本実施の形態と実施の形態3とは、光照射するフォトマスクのパターンが異なり、生成するレジストパターンが異なるが、プロセスとその効果は同様であるから、これ以上の重複説明は省略する。

【0079】実施の形態6. 上記実施の形態のパターン



形成方法により形成したレジストパターンを用いて半導体装置を製造する工程について説明する。第1の例として、図7(a)、(b)は本発明の実施の形態の半導体装置の製造方法を工程順に示す説明図で、図中13は絶縁膜、14は導電膜で、14a、14bは配線パターンである。まず、半導体基板2の上に絶縁膜13を形成し、さらにその上にポリシリコン膜あるいはアルミ膜などの導電膜14を形成し、この導電膜14の上に実施の形態1の方法により、第2のネガ型レジストパターン8を形成した(図7(a))。次に、導電膜14を第2のネガ型レジストパターン8を介してエッチングすることにより、線幅が露光波長より狭い、細い配線パターン14aを形成した(図7(b))。例えば、線幅が0.15 $\mu$ mの配線パターンを安定して形成することができる。

【0080】第2の例として、図8(a)、(b)は本発明の実施の形態の半導体装置の製造方法を工程順に示す説明図である。まず、半導体基板2の上に絶縁膜13を形成し、さらにその上にポリシリコン膜あるいはアルミ膜などの導電膜14を形成し、この導電膜14の上に実施の形態3の方法により、第2のネガ型レジストパターン81、82を形成した(図8(a))。次に、導電膜14を第2のネガ型レジストパターン81、82を介してエッチングすることにより、例えば、線幅が0.15 $\mu$ mのごとく、線幅の細い配線パターン14aと、例えば、線幅が0.24 $\mu$ mのごとく、ほぼ通常の線幅の配線パターン14bとを形成した(図8(b))。

【0081】第3の例として、図9(a)~(c)は、本発明の実施の形態の半導体装置の製造方法を工程順に示す説明図で、15は層間絶縁膜、16aは導線プラグ、16bは配線である。まず、半導体基板2の上に絶縁膜13を形成し、さらにその上にポリシリコン膜あるいはアルミ膜などの導電膜14を形成し、この導電膜14の上に実施の形態4の方法により、第2のネガ型レジストパターン12を形成した(図9(a))。導電膜14を第2のネガ型レジストパターン12を介してエッチングすることにより、部分的に線幅の狭い配線パターン14aを形成した(図9(b))。その後さらに、層間絶縁膜15を形成し、この層間絶縁膜15の中で細くな

った2本の配線パターン14aの間に垂直に伸びる導線プラグ16aを形成し、層間絶縁膜15の上に形成した配線16bと接続している(図9(c))。この例を半導体メモリに適用すると、配線パターン14aはワード線、配線16bはビット線となる。

【0082】以上説明した工程の後、さらに半導体製造工程は継続するが、これは従来から知られている方法なので、その説明は省略する。以上のような方法により、露光波長の限界を超えた線幅の微細なパターンを有する半導体装置を製造することができる。

【0083】

【実施例】実施例1. 半導体基板上に化学増幅型ネガレジストを用い、実施の形態1に記載のパターン形成方法により、0.35 $\mu$ mL/Sのレジスト配線パターンを形成する。即ち、まず、レジストをSiウェハー上に滴下、回転塗布した後、80℃/90秒でアリーブを行い、レジスト中の溶剤を蒸発させてレジストを膜厚約0.75 $\mu$ mで形成した。次に、露光装置として、KrFエキシマ縮小投影露光装置を用い、0.35 $\mu$ mL/Sパターンを有する露光フォトマスクを用いて、レジストを露光した。次に、110℃/90秒でPEB(露光後ベーク)処理を行い、続いて、アルカリ現像液(商品名: NMD3, 東京応化工業(株)製)を用いて現像を行い、0.35 $\mu$ mL/Sのレジスト配線パターン(第1のネガ型レジストパターン)を得た。

【0084】次に、重量平均分子量が10万のポリビニルアミンの10wt%と、樹脂に対して3wt%のジメチルスルホキシドを、300ppmのパーフルオロアルキルポリエチレンオキシドを含む水溶液に溶解させた上層剤を、レジストパターン上に2000rpmで回転塗布し、約2000Åの上層膜(有機膜)を形成する。次に、ホットプレート上に載せて、80℃~180℃で60秒間熱処理(MB; ミキシングベーク)を行い、塩基成分をレジストパターン中へ拡散させ、表面に可溶層を形成した後、表1に記載の剥離液に60秒間浸漬し、その部分を溶解除去する。さらに、純水で洗浄し、110℃/60秒でポストベークを行った。

【0085】

【表1】

MB (°C)	剥離液	配線寸法 (μm)		
		処理前	処理後	縮小量
120	純水	0.350	0.350	0
120	N-メチルピロリドン / 純水 = 1/100	0.350	0.341	0.009
80	N-メチルピロリドン / 純水 = 3/100	0.350	溶解	-
100	N-メチルピロリドン / 純水 = 3/100	0.350	0.308	0.042
120	N-メチルピロリドン / 純水 = 3/100	0.350	0.287	0.063
150	N-メチルピロリドン / 純水 = 3/100	0.350	残渣	-
180	N-メチルピロリドン / 純水 = 3/100	0.350	残渣	-
120	N-メチルピロリドン / 純水 = 10/100	0.350	0.170	0.180
120	N-メチルピロリドン / 純水 = 20/100	0.350	溶解	-
120	テトラメチルアンモニウムハイドロキシド / 純水 = 0.5/100	0.350	0.332	0.018
100	テトラメチルアンモニウムハイドロキシド / 純水 = 3/100	0.350	0.253	0.097
120	テトラメチルアンモニウムハイドロキシド / 純水 = 3/100	0.350	0.205	0.145
150	テトラメチルアンモニウムハイドロキシド / 純水 = 3/100	0.350	残渣	-
120	テトラメチルアンモニウムハイドロキシド / 純水 = 5/100	0.350	溶解	-

【0086】これにより、表1に記載する寸法の配線パターンが得られた。純水を剥離液とした場合には、配線寸法は全く変化がないが、有機溶剤または塩基の添加した水溶液を剥離液とした場合は、配線寸法が細くなっている。

【0087】また、MB温度が80℃と低い温度の場合、上層剤中の溶剤が蒸発しきらず残存しているため、剥離処理後にはパターンが膨潤した。一方、150℃を超えるMB温度では、剥離処理時に上層膜が完全に除去できず、残渣が生じた。さらには、剥離液中の有機溶剤または塩基の添加量が多いほど、縮小量が大いだが、ある添加濃度以上では溶解力が強く、パターンが完全に溶解してしまうことがわかった。

【0088】実施例2. 実施の形態3のパターン形成方法を用いて、部分的に細くなったパターンを形成した。即ち、まず、半導体基板上に通常のフォトリソグラフィにより、KrFレーザ用酸触媒化学増幅型ネガレジストを用い、膜厚約0.7μmで0.25μm幅L/Sのレジスト配線パターン（第1のネガ型レジストパターン）を形成した。

【0089】次に、重量平均分子量が100万のポリビニルアルコールの8wt%と、樹脂に対して2.5wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシドを、\*

\*300ppmのポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルを含む水溶液に溶解させた上層剤を、レジストパターン上に2000rpmで回転塗布し、約1000Åの上層膜（有機膜）を形成する。

20 【0090】次に、ホットプレート上に載せて、90℃で60秒間熱処理を行い、0.250μm幅L/Sのレジスト配線パターンに対し、線幅を細くしたくない配線にのみ開口を有するフォトマスクを用いて、KrFエキシマにより50~3000mJ/cm<sup>2</sup>の露光処理を行った。さらに、ホットプレート上に載せて、120℃で60秒間熱処理（MB；ミキシングベーク）を行い、塩基成分をレジストパターン中へ拡散させ、表面に可溶層を形成した後、テトラメチルアンモニウムハイドロキシドを2.38wt%水溶液の剥離液に60秒間浸漬し、その部分を溶解除去する。さらに、純水で洗浄し、110℃/60秒でポストベークを行った（第2のネガ型レジストパターン）。表2に露光部および未露光部の配線寸法とその縮小量を示す。露光量が高くなるにつれ、露光部の配線の縮小量が小さくなっている。これは、露光処理によるレジスト膜の架橋密度が上昇し、耐溶剤性が向上しているからである。

【0091】

【表2】

露光量 mJ/cm <sup>2</sup>	露光部 (μm)		未露光部 (μm)	
	寸法	縮小量	寸法	縮小量
0	0.170	0.080	0.170	0.080
50	0.185	0.065	0.170	0.080
100	0.193	0.057	0.170	0.080
300	0.225	0.025	0.170	0.080
500	0.232	0.018	0.170	0.080
1000	0.233	0.017	0.170	0.080
3000	0.237	0.013	0.170	0.080

【0092】実施例3. 絶縁膜として2000Åの酸化※50※膜を形成している半導体基板上に、スパッタ装置にてア

ルミ膜を形成する。このアルミ膜上に、実施の形態4のパターン形成方法により、部分的に線幅の細くなったパターンを形成した。即ち、まず、通常のフォトリソグラフィによりKrFレーザ用酸触媒化学増幅型ネガレジストを用い、膜厚約0.7 $\mu\text{m}$ で0.25 $\mu\text{m}$ 幅L/Sのレジスト配線パターン（第1のネガ型レジストパターン）を形成した。

【0093】次に、0.250 $\mu\text{m}$ 幅L/Sのレジスト配線パターンに対し、配線中の線幅を細くしたくない配線にのみ開口を有するフォトマスクを用いて、KrFエキシマにより1500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光処理を行った。

【0094】次に、重量平均分子量が30万のポリビニルピロリドンの13wt%と、樹脂に対して2.5wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイドを、300ppmのポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルを含む水溶液に溶解させた上層剤、あるいはその上層剤中にトリフルオロ酢酸を樹脂に対して0.5wt%添加した上層剤を、レジストパターン上に2000rpmで回転塗布し、約2500Åの上層膜（有機膜）を形成する。

【0095】さらに、ホットプレート上に載せて、115℃で60秒間熱処理（MB；ミキシングベーク）を行い、塩基成分をレジストパターン中へ拡散させ、表面に可溶層を形成した後、モノエタノールアミンを1.0wt%とN-メチルピロリドンを3wt%水溶液の剥離液に60秒間浸漬し、その部分を溶解除去する。さらに、純水で洗浄し、110℃/60秒でポストベークを行った（第2のネガ型レジストパターン）。

【0096】その結果、トリフルオロ酢酸未添加の上層剤を用いた場合、露光部の線幅が0.22 $\mu\text{m}$ 、未露光部の線幅が0.13 $\mu\text{m}$ の部分的に線幅が異なる配線、添加した場合は、露光部の線幅が0.23 $\mu\text{m}$ 、未露光部の線幅が0.16 $\mu\text{m}$ の部分的に線幅が異なる配線を得た。トリフルオロ酢酸を添加することによって、配線幅の縮小量を制御できることが判った。

【0097】図9に示すように、この形成したレジストパターンを介して、アルミ膜をエッチングすることにより、部分的に線幅の狭いアルミ配線を形成した。さらに、層間絶縁膜および線幅が細くなった2本の配線パターンの間に、垂直に伸びる導線プラグを形成し、層間絶縁膜上のアルミ配線と接続した。このプロセスを、半導体メモリへ適用した。

【0098】

【発明の効果】本発明の第1のパターン形成方法は、ネガ型レジスト膜を露光し現像して第1のネガ型レジストパターンを形成する第1の工程、この第1のネガ型レジストパターンの表面に有機膜を設ける第2の工程、並びに上記第1のネガ型レジストパターンの一部と上記有機膜を除去して第2のネガ型レジストパターンを形成する

第3の工程を施す方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0099】本発明の第2のパターン形成方法は、上記第1のパターン形成方法において、有機膜が、塩基性有機膜の方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0100】本発明の第3のパターン形成方法は、上記第1または第2のパターン形成方法において、第1の工程と第2の工程の間または第2の工程と第3の工程の間で熱処理する工程を施す方法で、さらに、塩基性有機膜の塩基成分を効率的に拡散することができるという効果がある。

【0101】本発明に係る第4のパターン形成方法は、上記第1ないし第3のいずれかのパターン形成方法において、第1の工程と第2の工程の間、または第2の工程と第3の工程の間で、光照射する工程を施す方法で、第1のネガ型レジストパターンを除去する程度を制御することができるという効果がある。

【0102】本発明の第5のパターン形成方法は、上記第4のパターン形成方法において、選択的に光照射する方法で、第1のネガ型レジストパターンを除去する程度を制御する場所を選択できるという効果がある。

【0103】本発明の第6のパターン形成方法は、上記第2のパターン形成方法において、塩基性有機膜が塩基性樹脂の方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0104】本発明の第7のパターン形成方法は、上記第6のパターン形成方法において、塩基性樹脂がポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルイミド、ポリビニルアミンまたはポリアクリルアミンの方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0105】本発明の第8のパターン形成方法は、上記第2のパターン形成方法において、塩基性有機膜が、塩基成分を含有する樹脂の方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0106】本発明の第9のパターン形成方法は、上記第8のパターン形成方法において、樹脂がポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキシサイド、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルイミド、ポリエチレングリコール、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールであり、塩基成分が、アミノ化合物、イミノ化合物、水酸化物、ピリジン塩基またはそれらの化合物塩の方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができ

るという効果がある。

【0107】本発明の第10のパターン形成方法は、上記第2のパターン形成方法において、塩基性有機膜に酸性成分または界面活性剤を添加する方法で、さらに、有機膜の成膜性を向上することができるという効果がある。

【0108】本発明の第11のパターン形成方法は、上記第10のパターン形成方法において、酸性成分が、アルキルカルボン酸、アルキルスルホン酸またはサリチル酸の方法で、有機膜の成膜性を向上することができるという効果がある。

【0109】本発明の第12のパターン形成方法は、上記第1ないし第6のいずれかのパターン形成方法において、第1のネガ型レジストパターンの表面部と有機膜を剥離液により溶解除去して第2のネガ型レジストパターンを形成する方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0110】本発明の第13のパターン形成方法は、上記第1ないし第6のいずれかのパターン形成方法において、ネガ型レジストが、化学増幅型ネガレジストの方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0111】本発明の第14のパターン形成方法は、上記第13のパターン形成方法において、化学増幅型ネガ型レジストが、残存するフェノール性水酸基による酸性膜の方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0112】本発明の第15のパターン形成方法は、上記第12ないし第14のいずれかのパターン形成方法において、剥離液が塩基性剥離液の方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0113】本発明の第16のパターン形成方法は、上記第15のパターン形成方法において、塩基性剥離液が、アミノ化合物、イミノ化合物、水酸化物、ピリジン塩基もしくはこれらの化合物塩である塩基性化合物を水溶液、有機溶剤、または有機溶剤と水との混合溶剤に添加したものの方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0114】本発明の第17のパターン形成方法は、上記第15または第16のパターン形成方法において、塩基性剥離液が、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド含有塩基性水溶液またはこの塩基性水溶液にアルコールを添加したものの方法、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0115】本発明の第18のパターン形成方法は、上

記第12ないし第14のいずれかのパターン形成方法において、剥離液が、有機溶剤または水と有機溶剤との混合溶剤を用いる方法で、露光波長の限界を超えた微細レジストパターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0116】本発明の第19のパターン形成方法は、上記第16または18のパターン形成方法において、水と有機溶剤との混合割合を調整して溶解除去量を制御する方法で、第1のネガ型レジストパターンを除去する程度を制御することができるという効果がある。

【0117】本発明に係る第1の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に、ネガ型レジスト膜を形成した後に、上記第1ないし19のいずれかのパターン形成方法によりレジストパターンを形成する方法で、導電膜・絶縁膜を問わず、露光波長の限界を超えた微細パターンを安定して形成することができるという効果がある。

【0118】本発明に係る第1の半導体装置は、上記第1の半導体装置の製造方法により製造したもので、微細パターンを有することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施の形態のレジストパターンの形成方法を工程順に示す説明図である。

【図2】 本発明の第2の実施の形態のパターン形成方法を上面から示して工程順に示す説明図である。

【図3】 従来の方法により形成したホールパターンを示す平面図である。

【図4】 本発明の第3の実施の形態のパターン形成方法を工程順に示す説明図である。

【図5】 本発明の第4の実施の形態のパターン形成方法を上面から示して工程順に示す説明図である。

【図6】 本発明の第5の実施の形態の半導体装置の製造方法を工程順に示す説明図である。

【図7】 本発明の第6の実施の形態の半導体装置の製造方法を工程順に示す説明図である。

【図8】 本発明の第6の実施の形態の半導体装置の製造方法を工程順に示す説明図である。

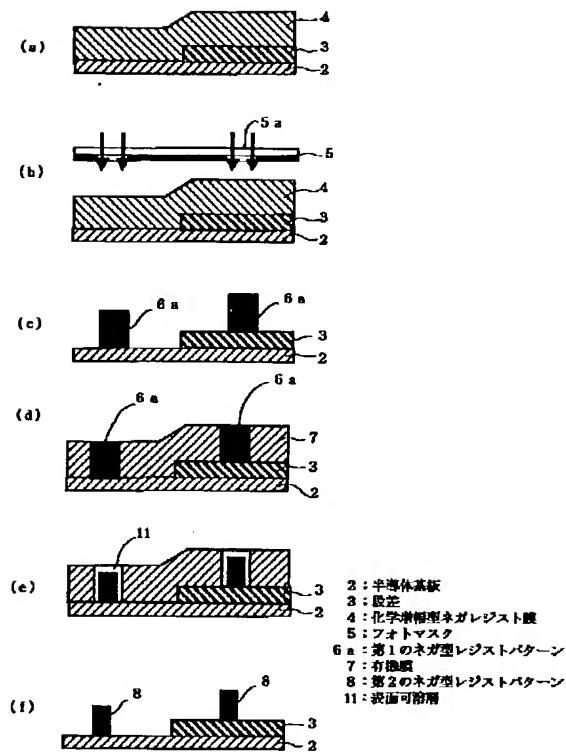
【図9】 本発明の第6の実施の形態の半導体装置の製造方法を工程順に示す説明図である。

【図10】 従来のフォトリソグラフィーによるレジストパターンの形成方法を工程順に示す説明図である。

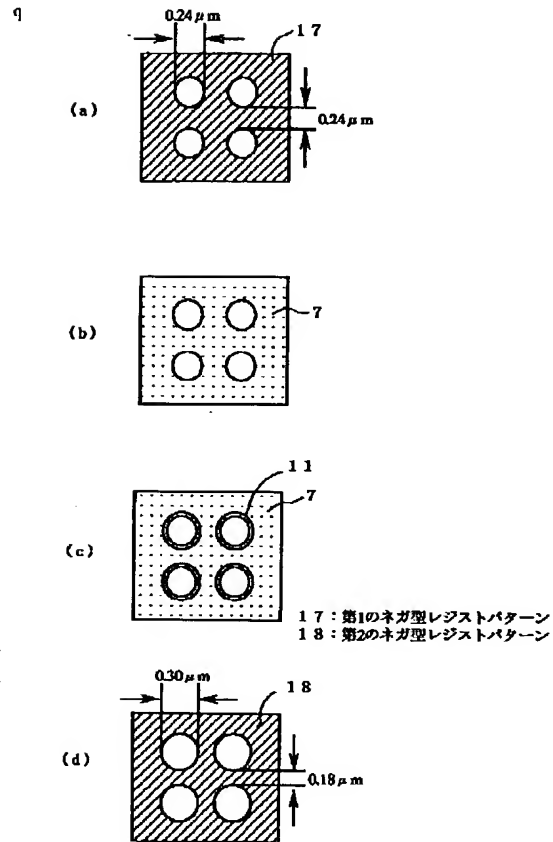
【符号の説明】

1 半導体基板、3 段差、4 化学増幅型ネガレジスト膜、5、10 フォトマスク、6a 第1のネガ型レジストパターン、7 有機膜、8 第2のネガ型レジストパターン、10 フォトマスク、11 表面可溶層、12 第2のネガ型レジストパターン、13 絶縁膜、14 導電膜、15 層間絶縁膜、16a 導線プラグ、16b 配線、17 第1のネガ型レジストパターン、18 第2のネガ型レジストパターン。

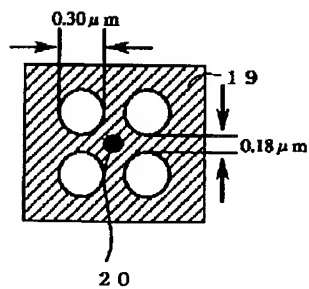
【図1】



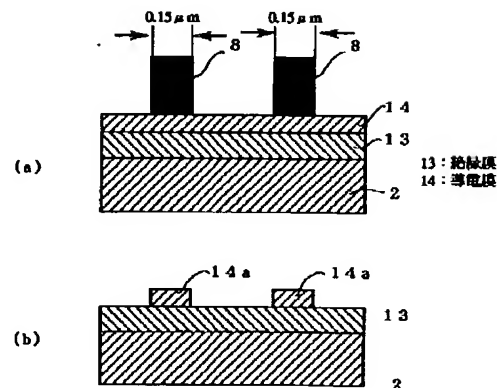
【図2】



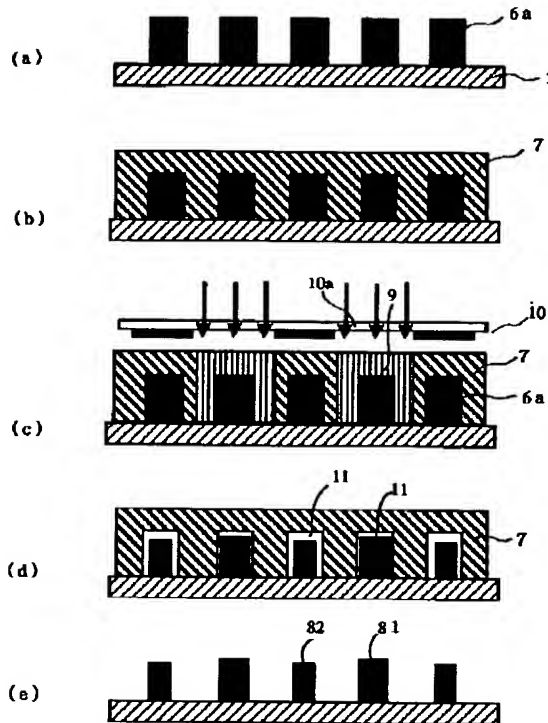
【図3】



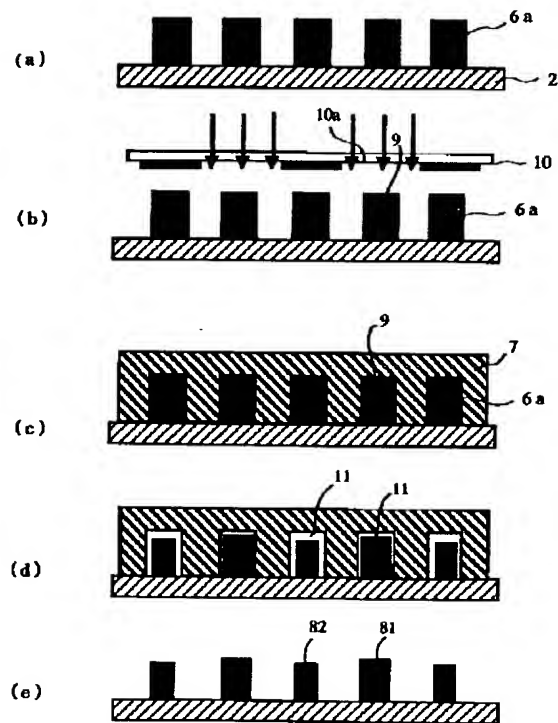
【図7】



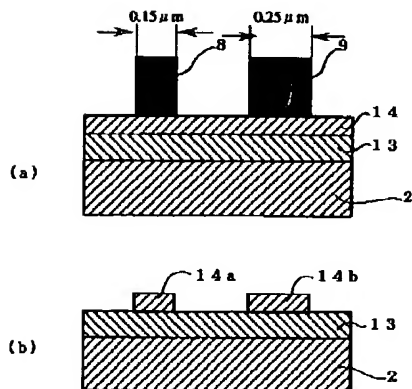
【図4】



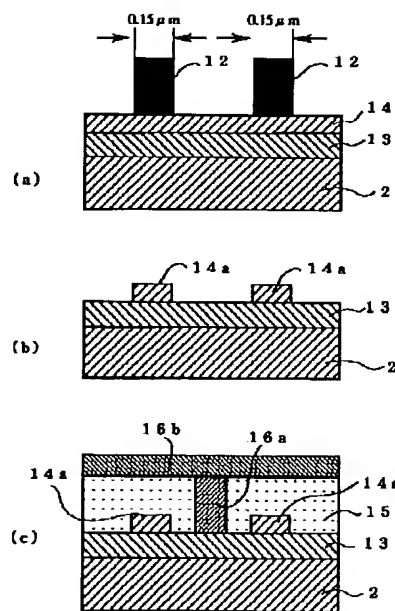
【図5】



【図8】

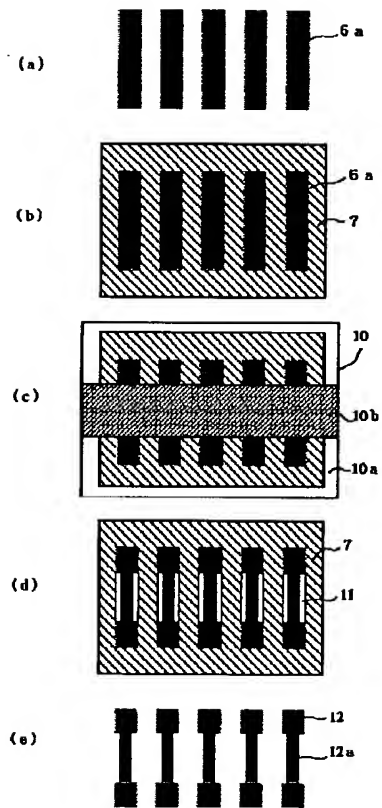


【図9】

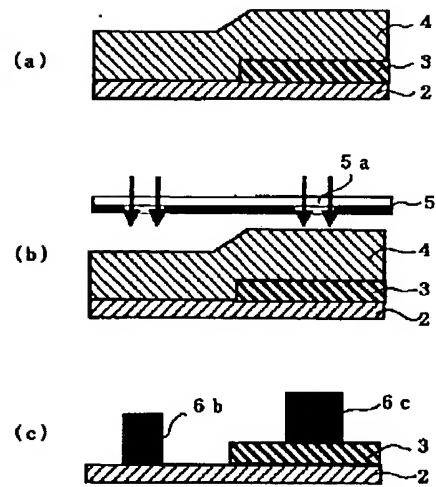




【図6】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 石橋 健夫  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC08 AD01 EA05 FA09  
FA17 FA33  
2H096 AA25 BA01 CA14 DA01 EA05  
EA30 FA01 GA08 HA02 JA04  
5F046 MA02 MA18